

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-110272

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

---

(51)Int.Cl. E04B 1/92  
B05D 5/00  
B05D 7/00  
B05D 7/24  
B32B 27/00  
E04C 2/20

---

(21)Application number : 10-288527

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : SAKAGAMI TOSHIKI  
SHIMIZU TATSUYA  
SHIMADA JIYUNSEISHI

---

(54) BUILDING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To have the pollution resistance, and to aim at the adhesion to a base material by providing a surface with a coating film formed by coating the base material with the water group dispersing element obtained by dispersing the inorganic fine grains and an optical catalyst component having a specified polymer and the optical catalyst function in the water group medium, and drying it.

SOLUTION: A specified polymer composed of polyorganosiloxane and vinyl group polymer is dispersed in the water group medium so as to give the antibacterial and mildew-proof characteristic and the pollution resistance from the inorganic fine grains and sole having the optical catalyst function. At the time of coating with the water group dispersing element, a primer is used for the metal group base material for anticorrosive purpose, and a primer is used for the inorganic ceramic industry group base material because the shielding performance of the coating film is different in response to the characteristic of the base material. The water group dispersing element is formed into a condition suitable to the building base material such as a base material/a specified coating composition, a base material/other coating/ a specified coating composition. With this composition, a building material formed with a surface layer having excellent adhesion, weather resistance, heat resistance, moisture resistance, pollution resistance, anticorrosive characteristic, and antibacterial characteristic and high hardness is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-110272

(P2000-110272A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード (参考)
E 0 4 B 1/92		E 0 4 B 1/92	2 E 0 0 1
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	H 2 E 1 6 2
7/00		7/00	L 4 D 0 7 5
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-288527

(22) 出願日 平成10年10月9日 (1998. 10. 9)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 阪上 俊規

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 清水 達也

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 嶋田 遵生子

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 建 材

(57) 【要約】

【課題】 密着性、耐候性、耐熱性、耐湿性、耐汚染性、抗菌性、抗かび性、消臭機能等に優れ、硬度の高い表面層を有する建材を提供すること。特に屋外用途において、半永久的に優れた耐汚染性を有し、厚膜化が可能で、基材との密着性に優れた建材を提供すること。

【解決手段】 (A) (a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する重合体、並びに (B) 光触媒能を有する無機微粒子および/またはゾルが、水系媒体中に分散してなる水系分散体から得られる塗膜を表面に有することを特徴とする、建材を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する重合体、並びに (B) 光触媒能を有する無機微粒子および／またはゾルが、水系媒体中に分散してなる水系分散体から得られる塗膜を表面に有することを特徴とする、建材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は建材に関し、詳しくは、光触媒能を有する無機微粒子成分を含有するオルガノシラン系組成物から形成される塗膜を表面に有してなる建材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、建材は、その表面の防汚染性、防水性などを高めるために様々な処理が行われてきた。しかし、従来の表面処理方法では、密着性、耐候性、耐熱性、耐湿性、耐汚染性、抗菌性、抗かび性、消臭機能等に優れ、硬度の高い塗工層を得ることが困難であった。特に屋外構造物の場合、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められており、例えば親水性物質や水溶性物質を添加する方法が提案されているが、このような方法では、親水性物質や水溶性物質が次第に光により劣化したり、水により洗い流されたりして、塗膜表面の親水性を十分なレベルに長期にわたり持続することが困難であった。また、従来の光触媒無機微粒子分散体は、延伸性に乏しいため、高温焼成が必要、厚膜化が困難、基材との密着性が不足して用途が限定される、長期耐久性が非常に乏しいなどの問題点があった。さらに、塗膜の形成に用いられる従来のコーティング剤はいずれも溶剤型であり、近年における低公害、省資源、安全衛生などの観点から、脱溶剤化への要請が強かった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上記問題点を背景になされたものであり、その目的は、密着性、耐候性、耐熱性、耐湿性、耐汚染性、抗菌性、抗かび性、消臭機能等に優れ、硬度の高い表面層を有する建材を提供することにある。特に屋外用途において、半永久的に優れた耐汚染性を有し、厚膜化が可能で、基材との密着性に優れた建材を提供することにある。

## 【0004】

【発明を解決するための手段】本発明は、

(A) (a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する重合体（以下、「特定重合体 (A)」ともいう）、並びに (B) 光触媒能を有する無機微粒子および／またはゾル（以下、「光触媒成分 (B)」ともいう）が、水系媒体中に分散してなる水系分散体を、基材に塗布し、乾燥してなる塗膜を表面に有することを特徴とする建材を提供するものである。本発

明に用いられる水系分散体は、汚染物質と化学結合および物理吸着しにくい構造を有する。また、表面が親水性であり、微弱な光によってさらに親水化する性質を有するため、付着した汚染物質を簡単に洗浄することができる。

## 【0005】

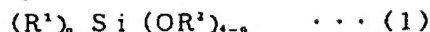
【発明の実施の形態】次に、本発明を構成要件別に説明する。

## 特定重合体 (A)

10 本発明における特定重合体 (A) は、(a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する重合体である。ここで、「(a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する」とは、当該両成分が相互に分離して存在するか、あるいは当該両成分が相互に化学的に結合していることを意味する。以下、特定重合体 (A) における (a) ポリオルガノシロキサンおよび (b) ビニル系重合体について、順次説明する。

## 【0006】(a) ポリオルガノシロキサン

特定重合体 (A) の一方の構成成分であるポリオルガノシロキサン (a) としては、下記一般式 (1) で表されるオルガノシラン（以下、「オルガノシラン (a1)」ともいう。）が重縮合した構造を有する成分が好ましい。



（式中、 $R^1$  は炭素数1～8の有機基、 $R^2$  は炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～4のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。）

一般式 (1) において、 $R^1$  の炭素数1～8の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等のアルキル基のほか、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $\gamma$ -プロモプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -(メタ)アクリルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -ジメチルアミノプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。また、 $R^2$  の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基等が挙げられ、炭素数1～4のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等が挙げられる。

【0007】このようなオルガノシラン (a1) の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -



プロビルトリメトキシシラン、*n*-プロビルトリエトキシシラン、*i*-プロビルトリメトキシシラン、*i*-プロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフクロプロビルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフクロプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ウレイドプロビルトリメトキシシラン、メルカプトプロビルトリメトキシシラン、アミノプロビルトリメトキシシラン、エーテル変性アルキルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノプロビルトリメトキシシラン、アミノプロビルメチルジメトキシシラン、アミノプロビルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロビルメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロビルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロビルジエトキシシラン、ジ-*i*-プロビルジメトキシシラン、ジ-*i*-プロビルジエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のアルコキシシラン類；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジエチルジアセトキシシラン等のアシルオキシシラン類等が挙げられ、好ましくはメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランである。

【0008】これらのオルガノシラン(a1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明において、オルガノシラン(a1)は、そのままあるいは加水分解物および/またはその部分縮合物として使用される。この場合、特定重合体を製造する際に、オルガノシラン(a1)の重縮合反応によりポリオルガノシロキサン鎖を形成しつつ、オルガノシラン(a1)と後述する親水性ビニル系重合体との縮合反応が生起し、該ポリオルガノシロキサン鎖が該ビニル系重合体と化学的に結合することができる。オルガノシラン(a1)の上記部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは800~100,000、さらに好ましくは1,000~50,000である。

#### 【0009】(b) ビニル系重合体

特定重合体(A)の他方の構成成分であるビニル系重合体は、親水性官能基を有するビニル系重合体が好ましい。その構造としては、主鎖がビニル系重合体からなり、その重合体分子鎖の末端および/または側鎖に、加水分解性シリル基および/またはヒドロキシシリル基(以下、これらの基をまとめて「加水分解性シリル基等」という。)を少なくとも1個、好ましくは2個以上と、親水性官能基を少なくとも1個、好ましくは2個以上とを有する重合体(以下、「ビニル系重合体(b1)」ともいう。)が好ましい。ビニル系重合体(b1)における加水分解性シリル基等は、一般に、下記一般式(2)で表される。

【0010】



【0011】(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、アセトキシ基等の加水分解性基または水酸基、 $R^1$ は水素原子、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアラルキル基を示し、*m*は1~3の整数である。)

【0012】加水分解性シリル基等は、ビニル系重合体(b1)中に1種以上存在することができる。また、ビニル系重合体(b1)における親水性官能基としては、例えば、カルボキシ基、カルボニル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基、アミド基、アミンイミド基、グリシジル基等が挙げられる。これらの親水性官能基は、ビニル系重合体(II)中に1種以上存在することができるが、例えば、カルボキシ基、水酸基、アミド基、アミンイミド基あるいはグリシジル基の何れか2種以上が共存することが好ましい。ビニル系重合体(b1)は、例えば、(イ)炭素-炭素二重結合と親水性官能基とを有するビニル系重合体(以下、「官能性不飽和重合体」という。)の該炭素-炭素二重結合に、加水分解性シリル基等を有するヒドロシラン化合物を付加反応させる方法、(ロ)加水分解性シリル基等を有するビニル系単量体と親水性官能基を有するビニル系単量体とを共重合する方法等により製造することができる。

【0013】上記(イ)の方法に使用される官能性不飽和重合体は、例えば、下記のようにして製造することができる。即ち、(イ-1)親水性官能基を有するビニル系単量体を、場合により他のビニル系単量体とともに(共)重合して、前駆(共)重合体を合成したのち、該前駆(共)重合体中の適当な官能基(以下、「相補的官能基( $\alpha$ )」という。)に、相補的官能基( $\alpha$ )と反応しうる官能基(以下、「相補的官能基( $\beta$ )」という。)と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の側鎖に炭素-炭

素二重結合を有する官能性不飽和重合体を製造することができる。また、(イ-2)相補的官能基( $\alpha$ )を有するラジカル重合開始剤(例えば4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸等)を使用し、あるいはラジカル重合開始剤と連鎖移動剤の双方に相補的官能基( $\alpha$ )を有する化合物(例えば4, 4-アゾビス-4-シアノ吉草酸とジチオグリコール酸等)を使用し、親水性官能基を有するビニル系単量体を、場合により他のビニル系単量体とともに(共)重合して、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端にラジカル重合開始剤や連鎖移動剤に由来する相補的官能基( $\alpha$ )を有する前駆(共)重合体を合成したのち、該前駆(共)重合体中の相補的官能基( $\alpha$ )に、相補的官能基( $\beta$ )と炭素-炭素二重結合とを有する不飽和化合物を反応させることにより、重合体分子鎖の片末端あるいは両末端に炭素-炭素二重結合を有する官能性不飽和重合体を製造することができる。さらに、(イ-3)上記(イ-1)と(イ-2)の組み合わせによっても、官能性不飽和重合体を製造することができる。(イ-1)および(イ-2)の方法における相補的官能基( $\alpha$ )と相補的官能基( $\beta$ )との反応の例としては、カルボキシル基と水酸基とのエステル化反応、カルボン酸無水物基と水酸基との開環エステル化反応、カルボキシル基とエポキシ基とのエステル化反応、カルボキシル基とアミノ基とのアミド化反応、カルボン酸無水物基とアミノ基との開環アミド化反応、エポキシ基とアミノ基との開環付加反応、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応等が挙げられる。

【0014】上記親水性官能基を有するビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル等の水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、2-アミノエチルビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノ(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノ(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有ビニル系単量体；アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、イタコン酸ジアミド、 $\alpha$ -エチルアクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有ビニル系単量体；1, 1, 1-トリメチルアミン(メタ)アクリル

イミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等のアミンイミド基含有ビニル系単量体；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有ビニル系単量体が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。上記親水性官能基を有するビニル系単量体のうち、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の群では、特に(メタ)アクリル酸が好ましく、水酸基含有ビニル系単量体としては、特に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが好ましく、アミノ基含有ビニル系単量体およびアミンイミド基含有ビニル系単量体の群では、特に1, 1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸アミドイミド、のグリシジル基を有するグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0015】親水性官能基を有するビニル系単量体と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクロレイン、クロトンアルデヒド、ホルミルスチレン、ホルミル- $\alpha$ -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、(メタ)アクリルアミドビバリンアルデヒド、3-(メタ)アクリルアミドメチル-アニスアルデヒド、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルプロパナール(即ち、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシビバリンアルデヒド)、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジプロピルプロパナール、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシ- $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -ブチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ)アクリロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリメチルプロパナール、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、4~7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン類(例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル-n-プロピルケトン、ビニル-i-プロピルケトン、ビニル-n-ブチルケトン、ビニル-i-ブチルケトン、ビニル-t-ブチルケトン等)、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジル

8

10

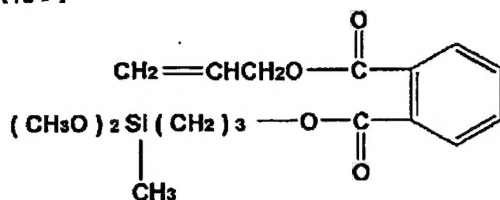
30

 $(R^3)_{g-g}$ 

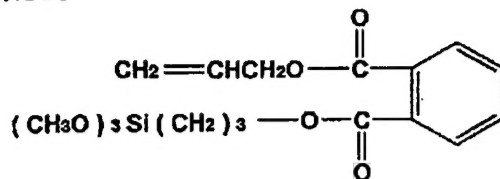
50

[0020]

110-1

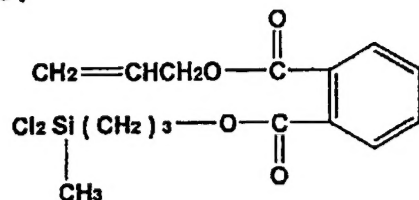


【化2】



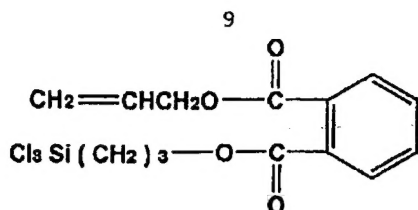
【化3】

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26



【化4】

[illegible]



【0024】等が挙げられる。これらの加水分解性シリル基等を有するビニル系単量体は、単独または2種以上を混合して使用することができる。また、(ロ)の方法に使用される親水性官能基を有するビニル系単量体としては、例えば、上記(イ)の方法について例示した親水性官能基を有するビニル系単量体と同様のものを1種以上使用することができる。さらに、(ロ)の方法に際しては、上記(イ)の方法について例示した他のビニル系単量体を1種以上共重合させることもできる。

【0025】また、本発明においては、ビニル系重合体(b1)中の親水性官能基を有するビニル系単量体の特に好ましい含有量は、該ビニル系単量体の種類によって変わる。即ち、(a)不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物の合計含有量は、特に0.5~10重量%が好ましく、(b)水酸基含有ビニル系単量体の含有量は、特に5~30重量%が好ましく、(c)アミノ基含有ビニル系単量体および/またはアミンイミド基含有ビニル系単量体の合計含有量は、特に0.05~3重量%が好ましい。本発明において、親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量を上記範囲内とすることにより、得られる水系分散体の保存安定性が特に優れたものとなる。また、本発明においては、上記(a)、(b)および(c)に示したビニル系単量体のいずれか2種以上を併用することが好ましく、特に上記(a)、(b)および(c)に示したビニル系単量体のそれぞれ1種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

【0026】以上のようにして得られるビニル系重合体(b1)のポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という)は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000である。本発明において、ビニル系重合体(b1)独または2種以上を混合して使用することができる。本発明におけるビニル系重合体(b1)の使用量は、ポリオルガノシロキサン(a1)100重量部に対して、通常、2~900重量部、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは20~200重量部である。この場合、ビニル系重合体(b1)の使用量が2重量部未満では、水系分散体から形成される塗膜の耐アルカリ性が低下する傾向があり、一方900重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

#### 【0027】特定重合体(A)の合成

本発明に用いられる水系分散体は、ポリオルガノシロキサン(a)とビニル系重合体(b1)からなる特定重合体(A)が水系媒体中に分散しているものである。この

10

場合、特定重合体(A)は、例えば、粒子状あるいは水性ゾル状に分散しており、粒子状の特定重合体の平均粒子径は、通常、0.001~100 $\mu$ m、好ましくは、0.001~10 $\mu$ mである。水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合によりアルコール等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

【0028】本発明に用いられる水系分散体は、好ましくは(ハ)オルガノシラン(a1)とビニル系重合体(b1)とを、後述する有機金属化合物(C)および水の存在下、有機溶媒中で加水分解および/または部分縮合させたのち、反応溶液を水系媒体中に分散させ、次いで有機溶媒を除去する方法により製造することができる。上記(ハ)の方法において、加水分解および/または部分縮合時に存在する水の量は、オルガノシラン(a1)1モルに対して、通常、0.5~3.0モル、好ましくは0.7~2.0モル程度である。上記(ハ)の方法において反応生成物を水系媒体中に分散させる際には、乳化剤、pH調整剤等を使用することができる。上記乳化剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリール硫酸エステル塩、アルキルりん酸エステル塩、脂肪酸塩等のアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ブロック型ポリエーテル等のノニオン系界面活性剤；カルボン酸型(例えばアミノ酸型、ペタイン型等)、スルホン酸型等の両性界面活性剤等の何れでも使用可能である。これらの乳化剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。上記(ハ)の方法に使用される有機溶媒としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等が好適である。これらの有機溶媒の一部は、反応溶液を水系媒体中に分散させる前に除去しておくこともできる。上記(ハ)の方法における加水分解および/または部分縮合時の反応条件は、温度が、通常、40~70 $^{\circ}$ Cであり、反応時間は、通常、1~8時間である。

【0029】上記(ハ)の方法において、ビニル系重合体(b1)がカルボキシ基やカルボン酸無水物基等の酸性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、またビニル系重合体(b1)がアミノ基やアミンイミド基等の塩基性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、さらにビニル系重合体(b1)が該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られた特定重合体の親水性を高め、該特定重合体の乳化分散性を向上させることができ



る。上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類；カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、また上記酸性化合物としては、例えば、塩酸、りん酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；ぎ酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、しゅう酸、くえん酸、アジピン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類が挙げられる。上記pH調節時のpH値は、通常、6~10、好ましくは7~8である。

#### 【0030】光触媒成分(B)

本発明における光触媒成分(B)は、光触媒能を有する無機微粒子および/またはゾルからなり、抗菌防カビ性や耐汚染性を付与する目的で用いられる。光触媒成分(B)としては、例えば、 $TiO_2$ 、 $TiO_x$ 、 $SrTiO_3$ 、 $FeTiO_3$ 、 $WO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $RuO_2$ 、 $CdO$ 、 $CdS$ 、 $CdSe$ 、 $GaP$ 、 $GaAs$ 、 $CdFeO$ 、 $MoS_2$ 、 $LaRhO_3$ 等が挙げられ、好ましくは $TiO_2$ 、 $ZnO$ である。特に好ましくは、アナターゼ型の $TiO_2$ である。これらは、単独または2種以上を混合して使用することができる。

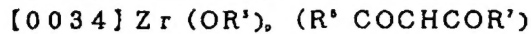
【0031】光触媒成分(B)を水系媒体中に分散させる前の存在形態には、粒子状の粉体、微粒子が水中に分散した水系ゾル、微粒子がメタノールやイソプロピルアルコール等の極性溶媒やトルエン等の非極性溶媒中に分散した溶媒系ゾルの3種類がある。溶媒系ゾルの場合、半導体微粒子の分散性によってはさらに水や溶媒で希釈して用いてもよい。これらの存在形態における半導体微粒子の平均粒子径は、通常、1 $\mu m$ 以下、好ましくは0.5 $\mu m$ 以下であり、透明コーティング膜を得るには0.3 $\mu m$ 以下を用いることが特に好ましい。また、水系ゾルおよび溶媒系ゾルの場合、微粒子の安定性や分散性を向上させるために、予め界面活性剤、分散剤、有機金属化合物で表面処理を行なってもよい。

【0032】光触媒成分(B)成分を水系分散体中に分散させる方法としては、水系分散体の調製後に添加してもよく、あるいは該水系分散体の調製時に添加し、光触媒成分(B)の存在下でオルガノシラン(a1)、ビニル系重合体(b1)等を加水分解・部分縮合させることもできる。光触媒成分(B)を水系分散体の調製時に添加すると、上記半導体化合物をオルガノシラン(a1)、ビニル系重合体(b1)等と共縮合させることができ、得られる水系分散体の保存安定性を向上させることができるとともに、塗膜の防汚染性の長期耐久性をより改善することができる。本発明における光触媒成分(B)の使用量は、ポリオルガノシロキサン(a)100重量部に対して、固形分で、通常、1~500重量

部、好ましくは10~400重量部である。さらに、本発明で用いられる水系分散体には、下記(C)~(G)の成分を配合することができる。

#### 【0033】有機金属化合物(C)

本発明に用いられる水系分散体においては、ジルコニウム、チタンおよびアルミニウムの群から選ばれる金属のキレート化合物(以下、「有機金属化合物(C)」ともいう。)を配合することが好ましい。有機金属化合物(C)は、上記ポリオルガノシロキサン(a)とビニル系重合体(b)との加水分解および/または部分縮合反応を促進し、両成分の共縮合物の形成を促進する作用をなすものと考えられる。このような有機金属化合物(C)の例としては、一般式



、  
 $Ti(OR^1)_4, (R^1COCHCOR^1)$ 、または  
 $Al(OR^1)_3, (R^1COCHCOR^1)$ 。

【0035】で表される化合物、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物が挙げられる。有機金属化合物

(C)における $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1~6の1価の炭化水素基、具体的には、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等を示し、 $R^2$ は、 $R^1$ および $R^2$ と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、炭素数1~16のアルコキシ基、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等を示す。また、p、q、rおよびsは0~4の数、tおよびuは0~3の数であり、(p+q)、(r+s)および(t+u)は、それぞれジルコニウム、チタンおよびアルミニウムの原子価である。

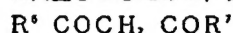
【0036】このような有機金属化合物(C)の具体例としては、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(n-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等のジルコニウム化合物；ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウム、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラステリルチタネート等のチタン化合物；ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-i-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、i-プロポキシ

・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、アルミニウム-*i*-プロピオネート、モノ*sec*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム-*sec*-ブチレート、アルミニウムエチレート等のアルミニウム化合物等が挙げられる。これらの化合物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムが好ましい。これらの有機金属化合物(C)は、単独または2種以上を混合して使用することができる。有機金属化合物(C)は、好ましくは有機溶媒に溶解して使用される。この場合の有機溶媒としては、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類等が好適である。

【0037】本発明における有機金属化合物(C)の使用量は、ポリオルガノシロキサン(a)100重量部に対して、好ましくは0.01~50重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部である。この場合、有機金属化合物(C)の使用量が50重量部を超えると、水系分散体の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる場合がある。

【0038】 $\beta$ -ケト化合物(D)

本発明で用いられる水系分散体には、保存安定性をさらに向上させるために、例えば、一般式



(式中、 $R^6$  および  $R^7$  はそれぞれ、有機金属化合物(C)を表す上記一般式における  $R^6$  および  $R^7$  と同義である。)で表される $\beta$ -ジケトン類および/または $\beta$ -ケトエステル類(以下、これらの化合物をまとめて「 $\beta$ -ケト化合物(D)」ともいう。)を少なくとも1種配合することができる。水系分散体が、前期有機金属化合物(C)を含有することは特に、 $\beta$ -ケト化合物(D)をさらに配合することが好ましい。このような $\beta$ -ケト化合物(D)の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸*n*-プロピル、アセト酢酸*i*-プロピル、アセト酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸*sec*-ブチル、アセト酢酸*t*-ブチル、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオンが挙げられる。これらのうち、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。本発明における $\beta$ -ケト化合物(D)の使用量は、有機金属化合物(C)1モルに対して、通

常、2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、 $\beta$ -ケト化合物(D)の使用量が2モル未満では、得られる水系分散体の保存安定性の向上効果が低下する傾向がある。

【0039】充填材(E)

本発明で用いられる水系分散体は、得られる硬化体の着色、厚膜化、基材への紫外線透過防止、防蝕性、耐熱性等の諸特性を発現させるために、光触媒成分(B)以外の充填材を添加・分散させることもできる。

【0040】硬化体の硬度をさらに高めるために添加される充填材(以下、「充填材(E1)」ともいう)としては、光触媒成分(B)以外の無機化合物の粒子および/またはゾルもしくはコロイドが挙げられる。上記無機化合物の具体例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Sn-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CeF}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Co-FeO}_x$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Ba}$ フェライト、 $\text{SmCO}_3$ 、 $\text{YCO}_3$ 、 $\text{CeCO}_3$ 、 $\text{PrCO}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{CO}_{3.7}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。これらの無機化合物は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0041】充填材(E1)を水系分散体に配合する前の存在形態には、粒子状の粉体、微粒子が水中に分散した水系のゾルもしくはコロイド、微粒子がイソプロピルアルコール等の極性溶媒やトルエン等の非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体微粒子の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよい。充填材(E1)が水系のゾルもしくはコロイドおよび溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合の固形分濃度は、40重量%以下が好ましい。充填材(E1)のうち、コロイド状シリカは、例えば、スノーテックス、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル(以上、日産化学工業(株)製)；カタロイドSN、オスカ(以上、触媒化成工業(株)製)；Ludex(米国デュポン社製)；Syton(米国モンサント社製)；Nalcoag(米国ナルコケミカル社製)等の商品名で、また上記コロイド状アルミナは、例えば、アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520(以上、日産化学工業(株)製)、アルミナクリヤーゾル、アルミナゾル10、アルミナゾル132(以上、川研ファインケミカル(株)製)等の商品名で、市販されている。

【0042】充填材(E1)を本発明で用いられる水系分散体中に配合する方法としては、水系分散体の調製後に添加してもよく、あるいは該水系分散体の調製時に添加し、(D1)成分の存在下でオルガノシラン(a1)、ビニル系重合体(b1)等を加水分解・部分縮合

40 【0046】多官能性ヒドラジン誘導体（G）  
さらに、本発明で用いる水系分散体には、分子中に2個以上のヒドラジノ基を有する多官能性ヒドラジン誘導体（以下、「多官能性ヒドラジン誘導体（G）」ともいう）が含有されていてもよい。該多官能性ヒドラジン誘導体（G）は、特定重合体（A）を構成するビニル系重合体（b1）がカルボニル基を含有する場合に配合することが好ましい。該多官能性ヒドラジン誘導体は、水系分散体の施工後の乾燥過程で、そのヒドラジノ基が特定重合体（A）中に含有されるカルボニル基と反応して網目構造を生成し、塗膜を架橋させる作用を有するもので

50

ある。上記多官能性ヒドラジン誘導体(G)としては、例えば、しゅう酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等の合計炭素数2~10、特に合計炭素数4~6のジカルボン酸ジヒドラジド類；クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド等の3官能以上のヒドラジド類；エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 2-ジヒドラジン、ブチレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジン、ブチレン-2, 3-ジヒドラジン等の合計炭素数2~4の脂肪族ジヒドラジン類等の水溶性ジヒドラジンが好ましい。さらに、これらの水溶性ジヒドラジンの少なくとも一部のヒドラジノ基を、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジアセトンアルコール等のカルボニル化合物と反応させることによりブロックした化合物(以下、「ブロック化多官能性ヒドラジン誘導体」という。)、例えば、アジピン酸ジヒドラジドモノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンヒドラゾン等も使用することができる。このようなブロック化多官能性ヒドラジン誘導体を使用することにより、水系分散体の架橋反応の進行を適度に抑えることができるため、特に印刷インキとして重要な再分散性をさらに改良することができる。これらの多官能性ヒドラジン誘導体のうち、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンヒドラゾン等が好ましい。上記多官能性ヒドラジン誘導体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0047】本発明における多官能性ヒドラジン誘導体(G)の使用量は、特定重合体(A)中のカルボニル基とヒドラジノ基との当量比が、通常、1:0.1~5、好ましくは1:0.5~1.5、さらに好ましくは1:0.7~1.2の範囲となる量である。この場合、ヒドラジノ基がカルボニル基1当量に対して、0.1当量未満であると、塗膜の耐溶剤性、耐損傷性等が低下する傾向があり、一方5当量を超えると、塗膜の耐水性、透明性等が低下する傾向がある。但し、多官能性ヒドラジン誘導体として、ブロック化多官能性ヒドラジン誘導体を使用する場合の上記当量比は、カルボニル基とブロックする前の多官能性ヒドラジン誘導体中のヒドラジノ基との当量比によるものとする。多官能性ヒドラジン誘導体(G)は、本発明で用いる水系分散体を調製する適宜の

工程で配合することができるが、特定重合体(A)の製造時における凝固物の発生を抑え、重合安定性を維持するためには、多官能性ヒドラジン誘導体(G)の全量を、特定重合体(A)の製造後に配合することが望ましい。

#### 【0048】その他の添加剤

本発明で用いる水系分散体は、樹脂状添加剤を含有してもよい。上記樹脂状添加剤としては、例えば、水性塗料に通常使用されている水溶性ポリエステル樹脂、水溶性あるいは水分散性エポキシ樹脂、水溶性あるいは水分散性アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体等のカルボキシル基含有芳香族ビニル系樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂状添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における樹脂状添加剤の使用量は、水系分散体の全固形分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0049】また、本発明で用いる水系分散体は、成膜性や濡れ性を向上させる目的で、有機溶剤を含有してもよい。上記有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、i-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、n-ヘキシルアルコール等のアルコール類や、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i-プロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリブトキシメチルフォスフェート等を挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。本発明における有機溶剤の使用量は、全水系分散体の、通常、50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。さらに、本発明に用いる水系分散体には、必要に応じて、顔料、増粘剤、分散剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、レベリング剤、染料、防カビ剤、防腐剤、老化防止剤、酸化防止剤、粘着剤、防曇剤、難燃剤等の他の添加剤を配合することもできる。

【0050】本発明に用いられる水系分散体の全固形分濃度は、通常、5~50重量%、好ましくは20~40重量%であり、使用目的や添加成分に応じて適宜調整される。

#### 【0051】建材

本発明の建材の構成としては、建材用基材/上記水系分散体からなるコーティング組成物(以下、「特定コーテ



ィング組成物」ともいう)、あるいは、建材用基材/下塗り層/特定コーティング組成物からなる。特定コーティング組成物を塗布する際には、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーター等を用いたり、浸漬、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着等の塗布方法により、1回塗りで厚さ0.1~40 $\mu\text{m}$ 程度、2~3回塗りでは厚さ0.2~80 $\mu\text{m}$ 程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは30~200℃程度の温度で10~60分程度加熱して乾燥することにより、(共)縮合により(A)ポリオルガノシランが生成し、硬化塗膜が形成される。

【0052】上記建材用基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガ等の無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂）等のプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリ塩化ビフェニル、アクリル、テトロン等のプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラス等を挙げることができる。また、上記水系分散体からなるコーティング用組成物は、建材の劣化塗膜の再塗装にも有用である。また、本発明の建材は、上記基材の表面に塗膜を設けて建材となし、該建材を家屋等の建築構造物の建築に使用することができるが、基材に塗膜を設けずに建造物を構築し、その後基材表面に塗膜を設けてもよい。いずれの場合も、基材表面に上記水系分散体からなる塗膜が形成されているのであれば、本発明の建材に包含される。

【0053】基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付け等を目的として、予め表面処理を施すこともできる。例えば、金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理等を挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理等を挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付け等を挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理等を挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理等を挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレン等を挙げることができる。

【0054】上記水系分散体による塗布操作は、建材用

基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性等）により塗膜の隠蔽性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラス等の場合は、基材の耐久性、水系分散体の塗膜の膜厚、上記光触媒成分(B)の含有量等に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。基材に耐久性が乏しい場合、塗膜の膜厚が薄い場合、または光触媒成分(B)の含有量が多い場合には、基材と塗膜の界面で光活性を帯びたり、光が基材まで到達して基材の劣化が起る場合があるので、プライマーを用いる方が好ましい。プライマーを用いない場合、上記ビニル系重合体成分(b)がカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、カルボニル基あるいはグリシジル基のいずれか1種以上を0.5重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは表面処理を行う。

【0055】プライマーの種類は特に限定されず、建材用基材とコーティング用組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ、また顔料等の着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まないクリアーでもよい。プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン、フッ素エマルジョン、特定重合体(A)等を挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合等を挙げることができる。

【0056】本発明に用いられる水系分散体を建材用基材に適用した形態には、次のようなものがある。

(a) 基材/特定コーティング用組成物（クリアー、エナメル）

(b) 基材/他の塗料/特定コーティング用組成物（クリアー）

ここで、クリアーは着色成分を含まない組成物、エナメルは着色成分を含む組成物である。なお、上記(a)~(b)の場合、必要に応じて基材または他の塗料の上に予めプライマー層を設けることができるのは前述したとおりである。

【0057】本発明の建材としては、住宅、ビル、橋

梁、プラントなどあらゆる建築構造物を挙げることができ、例えば住宅、ビルなどにおいては外壁、内壁、天井、床、柱、窓などが挙げられる。

#### 【0058】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および％＊

試料溶液	: 成分(a1)0.1gまたは成分(b1)0.01gを、 それぞれ100ccのテトラヒドロフランに溶解した溶液
標準ポリスチレン	: 米国プレッシャーケミカル社製
装置	: 東ソー(株)製 HCL8120
カラム	: 東ソー(株)製 TSKgel G4000HXL、 同G3000HXL、同G2000HXL
測定温度	: 40℃
流速	: 1.5ml/分

#### 【0060】保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ガラス製ビン内に、常温で3ヶ月密栓保存して、分散状態および透明性を目視により判定した。

#### 塗膜外観

塗膜の外観を、目視および実体顕微鏡(倍率100倍)により観察した。

#### 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

#### 【0061】密着性

JIS K5400による碁盤目テスト(ます目100個)により、テープ剥離試験を3回実施し、残った碁盤目の数の平均数で評価した。

#### 耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、はがれ等)を目視により観察した。また、試験前後の塗膜の光沢を測定して、下記基準で評価した。

- : 光沢保持率が90%以上
- △: 光沢保持率が50%以上90%未満
- ×: 光沢保持率が50%未満

#### 耐薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。

#### 【0062】耐温水性

無機質基材を用いた試験片を、60℃の温水中に14日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

#### 親水性

塗膜に、1mW/cm<sup>2</sup>ブラックライト蛍光灯で照射し、水の接触角が10°以下になる時間を測定した。

#### 透明性

各組成物(クリアのみ)を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10μmとなるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

＊は、特に断らない限り重量基準である。

【0059】実施例および比較例における測定・評価は、下記のようにして行った。

#### MwおよびMn

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

○: 透過率が80%を超える

△: 透過率が60%以上80%以下

×: 透過率が60%未満

#### 【0063】抗菌性

20 AATCC100-1981に準じて大腸菌に対する抗菌性を評価した。滅菌生理食塩水(0.1%tritonX-100添加)を用いて、1ml当たりの生菌数が約10<sup>6</sup>個になるように希釈してこれを菌液とした。約3cm×3cmの大きさの試験片に菌液0.5mlを接種し、35℃で8時間放置後の生菌数を測定した。すなわち、試験片をSCDLPブイヨン培地100mlで1分間振出した液中の生菌数を、SCDLP寒天培地を用いる混釈平板培養法により計測した。

#### 抗かび性

30 JIS-Z2811に準じて黒こうじカビに対する抗かび性を評価した。寒天培地で孢子を形成させた後、孢子を0.005%ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム滅菌水に浮遊させ孢子懸濁液とした。寒天培地を高圧蒸気滅菌した後、シャーレ内に25mlずつ分注し凝固させ寒天平板を作成した。この寒天平板上に試験片をのせ、その上に孢子懸濁液1mlを均一に散布した後、28℃で14日間培養し、試験片の表面に生じた菌の発育状況を調べ、カビ抵抗力の効果を下記基準で評価した。

- ③: 試験片の接触した部分に菌糸の発育が認められない。
- ②: 試験片の接触した部分に認められる菌糸の発育部分の面積が、全面積の3分の1を超えない。
- ①: 試験片の接触した部分に認められる菌糸の発育部分の面積が、全面積の3分の1を超える。

#### 耐汚染性

屋外(JSR(株)四日市研究所屋上南面)に45°の角度で試験片を放置し、1ヶ月後の汚染性を、初期試験片をレファレンスとして、以下の基準により、△Eで評価した。

- 50 ○: △Eの値が1未満

△: ΔEの値が1以上3未満

×: ΔEの値が3以上

【0064】参考例1〈ビニル系重合体(b1)の製造〉

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルメタクリレート70部、n-ブチルアクリレート40部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20部、アクリル酸5部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート13部、1, 1, 1-トリメチルアミンメタクリルイミド2部およびi-プロピルアルコール130部を加えて混合したのち、攪拌しながら80℃に加温し、この混合物にアゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分間かけて滴下したのち、80℃で5時間反応させて、固形分濃度50%のビニル系重合体(b1)の溶液を得た。このビニル系重合体(b1)(以下、「ビニル系重合体(b1-1)」ともいう)は、Mnが12,000であり、重合体1分子当たり平均6個のシリル基を有していた。

【0065】参考例2〈プライマーの調製〉

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、メチルトリメトキシシラン100部およびメタノール分散シリカゾル(固形分濃度20%)50部を混合したのち、イオン交換水30部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、反応液を室温まで冷却したのち、i-プロピルアルコール70部およびi-ブチルアルコール70部を添加して、固形分濃度20%のプライマー(以下、「プライマー(1)」ともいう)を得た。

【0068】調製例1〈水系分散体の調製〉

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、光触媒成分(B)として、酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、硝酸80%)100部を入れ、オルガノシラン(a1)として、メチルトリメトキシシラ\*

\*ン20部およびジメチルジメトキシシラン10部、ビニル系重合体(b)として、参考例2で得たビニル系重合体(b1-1)15部、並びにi-プロピルアルコール60部を滴下しながら攪拌させた後、有機金属化合物(C)としてジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム1部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、β-ケト化合物(D)としてアセチルアセトン1部を添加し、全固形分濃度が20%の酸化チタン分散特定重合体(以下、「重合体(1)」ともいう)の溶液を得た。この重合体(1)の溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調節した。次いで、i-プロピルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中に2時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、多官能性ヒドラジン誘導体(G)としてアジピン酸ジヒドラジド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整して、水系分散体(以下、「水系分散体(1)」ともいう)を得た。得られた水系分散体(1)の、保存安定性の評価結果を表1に示す。

【0067】調製例2〜5〈水系分散体の調製〉

表1に示される処方、調製例1と同様にして、重合体(2)〜(5)の調製を行った。その後、重合体(2)〜(5)を用いたこと以外は調製例1と同様にして、水系分散体(2)〜(5)を得た。得られた水系分散体(2)〜(5)の、それぞれの保存安定性の評価結果を表1に併せて示す。

【0068】

【表1】

調製例	1	2	3	4	5
重合体No.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(B) 酸化チタンゾル	100	100	100	25	400
(a) メチルトリメトキシシラン	20	20	20	20	20
(a) メチルアクリレート MS51		10			
(a) ジ- <i>i</i> -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	10			10	10
(a) クリジノキアジピン酸ジヒドラジド			10		
(b) ビニル系重合体 b1-1	15	15	15	15	15
i-プロピルアルコール	60	60	60	60	60
(C) ジ- <i>i</i> -プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム	1	1	1	1	1
(D) アセチルアセトン	1	1	1	1	1
保存安定性	良好	良好	良好	良好	良好

【0069】調製例6〈水系分散体の調製〉

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシラン

(a1)として、メチルトリメトキシシラン70部およびジメチルジメトキシシラン30部、ビニル系重合体

(b)として、参考例2で得たビニル系重合体(b1-1)50部、並びに、有機金属化合物(C)として、ジ-*i*-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム5部を*i*-プロピルアルコール溶液60部に溶解した溶液を混合した後、イオン交換水13部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 $\beta$ -ケト化合物(D)としてアセチルアセトン5部および*i*-プロピルアルコール130部を添加して、全固形分濃度が20%の特定重合体(以下、「重合体(6)」)ともしう)の溶液を得た。この重合体(6)の溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調節した。次いで、*i*-プロピルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中に2時間かけて徐々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、多官能性ヒドラジン誘導体(G)としてアジピン酸ジヒドラジド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度で*i*-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整した。このエマルジョン100部に、光触媒成分(B)として、pHが7に調整された酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、水80%)100部を滴下し、良く攪拌して、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(6)」)ともしう)を得た。得られた水系分散体6の保存安定性は、良好であった。

#### 【0070】調製例7<水系分散体の調製>

調製例6において、光触媒成分(B)として、pHが7に調整された酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、水80%)25部を用いた以外は調製例6と同様にして、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(7)」)ともしう)を得た。得られた水系分散体(7)の保存安定性は、良好であった。

#### 【0071】調製例8<水系分散体の調製>

調製例6において、光触媒成分(B)として、pHが7に調整された酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、水80%)400部を用いた以外は調製例6と同様にして、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(8)」)ともしう)を得た。得られた水系分散体(8)の保存安定性は、良好であった。

#### 【0072】調製例9<水系分散体の調製>

調製例6において、ジメチルジメトキシシランの代わりに、メチルシリケートMS51を30部用いた以外は調製例6と同様にして、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(9)」)ともしう)を得た。得られた水系分散体(9)の保存安定性は、良好であった。

#### 【0073】調製例10<水系分散体の調製>

調製例6において、ジメチルジメトキシシランの代わりに、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン30部を用いた以外は調製例6と同様にして、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(10)」)ともしう)を得た。得られた水系分散体(10)の保存安定性は、良好であった。

#### 【0074】参考例3<コーティング組成物(エナメル)の調製>

調製例6で得られた重合体(6)の溶液(全固形分濃度20%)100部に、セルロース系増粘剤0.5部を加え、スターラーを用いて回転数2,000rpmで30分間攪拌した後、充填材(E2)としてルチル型酸化チタン26部を少量ずつ加えながら攪拌し、粒ゲージにて顔料が分散していることを確認して、コーティング組成物(エナメル)を得た。

#### 【0075】実施例1~10

アルカリ脱脂した石英ガラス板に、参考例2で得られたプライマー(1)を固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃で10分間乾燥した。調製例1~10で得られた水系分散体(1)~(10)のそれぞれ100部に、ジブチルスズジマレエートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記石英ガラス板のプライマー塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐薬品性、親水性、透明性、抗菌性および抗かび性について評価した。評価結果を、表2に示す。

#### 【0076】比較例1

実施例1において、水系分散体(1)の代わりに調製例6で得られた重合体(6)の溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐薬品性、親水性、透明性、抗菌性および抗かび性について評価した。評価結果を、表2に併せて示す。

#### 【0077】

#### 【表2】

	水系分散体	外 観	硬 度	密 着 性	耐 薬 品 性	親 水 性	透 明 性	抗 菌 性	抗 か び 性
実施例1	(1)	良	2H	100	○	8	○	○	③
実施例2	(2)	良	4H	100	○	10	○	○	③
実施例3	(1)	良	2H	100	○	8	○	○	③
実施例4	(2)	良	4H	100	○	10	○	○	③
実施例5	(1)	良	2H	100	○	8	○	○	③
実施例6	(2)	良	4H	100	○	10	○	○	③
実施例7	(1)	良	2H	100	○	8	○	○	③
実施例8	(2)	良	4H	100	○	10	○	○	③
実施例9	(1)	良	2H	100	○	8	○	○	③
実施例10	(2)	良	4H	100	○	10	○	○	③
比較例1	重合体(6)	良	2H	100	○	親水化せず	○	106	①

## 【0078】実施例11

セメント板（モエンエクセラード ニチハ株式会社製）の表面に、エポキシ系プライマーとして、マイティーエポシーラー（大日本塗料株式会社製）を固形分換算で100g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で5分間乾燥した後、参考例3で得られたコーティング組成物（エナメル）を、固形分換算で30g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体

(1) 100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメルの塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

## 【0079】実施例12

ALCコンクリート板（ヘーベルライト 旭化成建材（株）製）の表面に、アクリルウレタン樹脂系プライマーとして、Vセラン100（大日本塗料株式会社製）を固形分換算で300g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥したのち、参考例3で得られたコーティング組成物（エナメル）を、固形分換算で30g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体(1) 100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメルの塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

## 20 【0080】実施例13

アルカリ脱脂したアルミニウム板（JIS H A2024P）の表面に、参考例3で得られたコーティング組成物（エナメル）100部にジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液10部を添加したものを固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体(1) 100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメルの塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

## 【0081】実施例14

日新製鋼（株）製のステンレス鋼板（SUS304 2DR-2）の表面に、参考例3で得られたコーティング組成物（エナメル）100部にジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液10部を添加したものを固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体(1) 100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメルの塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

## 【0082】実施例15

ABS樹脂板（テクノポリマー（株）製 テクノABS 12）の表面に、調製例6で得られた重合体（6）の溶



液100重量部にモノブチルスズトリスメルカプトの15% i-プロピルアルコール溶液を10部添加して得られたコーティング組成物を、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、80℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体(1)100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメル塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

#### 【0083】実施例16

アクリル樹脂板(三菱レーヨン(株)製 アクリライト)の表面に、調製例6で得られた重合体(6)の溶液100重量部にモノブチルスズトリスメルカプトの15% i-プロピルアルコール溶液を10部添加して得られたコーティング組成物を、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗\*

\*布し、80℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体(1)100部に、ジブチルスズジマレートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメル塗布面に、固形分換算で10g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

#### 10 【0084】比較例2

実施例11において、水系分散体(1)の代わりに調製例6で得られた重合体(6)の溶液を用いたこと以外は、実施例11と同様にして、塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。

#### 【0085】

【表3】

	基材	外観	硬度	密着性	耐候性	耐温水性	耐汚染性
実施例 11	セライト	良好	2H	100	○	○	○
実施例 12	ALC	良好	2H	100	○	○	○
実施例 13	ガラス	良好	2H	100	○	○	○
実施例 14	SUS	良好	2H	100	○	○	○
実施例 15	ABS	良好	2H	100	○	○	○
実施例 16	ガラス	良好	2H	100	○	○	○
比較例 2	セライト	良好	2H	100	○	○	△

#### 【0086】

30※性、耐湿性、耐汚染性、抗かび性、抗菌性等に優れた高

【発明の効果】本発明の建材は、密着性、耐候性、耐熱※ 硬度の表面層を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

E04C 2/20

識別記号

F I

E04C 2/20

ターマコード(参考)

E

Fターム(参考) 2E001 D801 D005 D112 D121 D123

HF03 HF12

2E162 EA11

4D075 CA13 CA18 CA34 CA40 CA45

DC01 DC05 EA06 EA12 EB43

EC01 EC38

4F100 JK12

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第4部門第1区分  
 【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2000-110272(P2000-110272A)  
 【公開日】平成12年4月18日(2000.4.18)  
 【出願番号】特願平10-288527  
 【国際特許分類第7版】

E 0 4 B 1/92  
 B 0 5 D 5/00  
 B 0 5 D 7/00  
 B 0 5 D 7/24  
 B 3 2 B 27/00  
 E 0 4 C 2/20

【F I】

E 0 4 B 1/92  
 B 0 5 D 5/00 H  
 B 0 5 D 7/00 L  
 B 0 5 D 7/24 3 0 3 B  
 B 3 2 B 27/00 1 0 1  
 E 0 4 C 2/20 E

【手続補正書】  
 【提出日】平成17年7月19日(2005.7.19)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

(A) (a) ポリオルガノシロキサンと (b) ビニル系重合体とを含有する重合体、並びに (B) 光触媒能を有する無機微粒子および／またはゾルが、水系媒体中に分散してなる水系分散体から得られる塗膜を表面に有することを特徴とする建材。

【請求項2】

上記 (b) ビニル系重合体が、(b 1) 主鎖がビニル重合体からなり、その重合体分子鎖の末端および／または側鎖に、加水分解性シリル基および／またはヒドロキシシリル基を少なくとも1個と、親水性官能基を少なくとも1個とを有するビニル系重合体である請求項1に記載の建材。

【請求項3】

上記 (b 1) ビニル系重合体の配合量が、上記ポリオルガノシロキサン (a) 100重量部に対して、2～900重量部である請求項2に記載の建材。

【請求項4】

上記 (B) 光触媒能を有する無機微粒子および／またはゾルの配合量が、上記ポリオルガノシロキサン (a) 100重量部に対して、固形分で1～500重量部である請求項1～3のいずれか1項に記載の建材。

【請求項5】

上記 (a) ポリオルガノシロキサン100重量部に対して0.01～50重量部の使用量で、(C) 有機金属化合物を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の建材。

【請求項6】

上記 (C) 有機金属化合物 1 モルに対して 2 モル以上の使用量で、(D)  $\beta$ -ケト化合物を含む請求項 5 に記載の建材。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

加水分解性シリル基等は、ビニル系重合体 (b1) 中に 1 種以上存在することができる。

また、ビニル系重合体 (b1) における親水性官能基としては、例えば、カルボキシ基、カルボニル基、カルボン酸無水物基、水酸基、アミノ基、アミド基、アミンイミド基、グリシジル基等が挙げられる。これらの親水性官能基は、ビニル系重合体 (b1) 中に 1 種以上存在することができるが、例えば、カルボキシ基、水酸基、アミド基、アミンイミド基あるいはグリシジル基の何れか 2 種以上が共存することが好ましい。

ビニル系重合体 (b1) は、例えば、(イ) 炭素・炭素二重結合と親水性官能基とを有するビニル系重合体 (以下、「官能性不飽和重合体」という。) の該炭素-炭素二重結合に、加水分解性シリル基等を有するヒドロシラン化合物を付加反応させる方法、(ロ) 加水分解性シリル基等を有するビニル系単量体と親水性官能基を有するビニル系単量体とを共重合する方法等により製造することができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

親水性官能基を有するビニル系単量体と共重合させる他のビニル系単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸  $n$ -プロピル、(メタ) アクリル酸  $i$ -プロピル、(メタ) アクリル酸  $n$ -ブチル、(メタ) アクリル酸  $t$ -ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル等の (メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクロレイン、クロトンアルデヒド、ホルミルスチレン、ホルミル- $\alpha$ -メチルスチレン、ジアセトンアクリルアミド、(メタ) アクリルアミドピバリンアルデヒド、3-(メタ) アクリルアミドメチル-アニスアルデヒド、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルプロパナール (即ち、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシピバリンアルデヒド)、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジエチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジプロピルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -ブチルプロパナール、 $\beta$ -(メタ) アクリロキシ- $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ -トリメチルプロパナール、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、4~7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン類 (例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル- $n$ -プロピルケトン、ビニル- $i$ -プロピルケトン、ビニル- $n$ -ブチルケトン、ビニル- $i$ -ブチルケトン、ビニル- $t$ -ブチルケトン等)、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、ジアセトン (メタ) アクリレート、アセトニトリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート-アセチルアセテート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート-アセチルアセテート、3-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート-アセチルアセテート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート-アセチルアセテート、ブタンジオール-1, 4-(メタ) アクリレート-アセチルアセテート等の、カルボニル基を有するビニル系単量体；(メタ) アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用すること



ができる。

相補的官能基 ( $\beta$ ) と炭素・炭素二重結合とを有する不飽和化合物としては、例えば、上記親水性官能基を有するビニル系単量体のうちの不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、水酸基含有ビニル系単量体あるいはアミノ基含有ビニル系単量体のほか、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物、上記水酸基含有ビニル系単量体とジイソシアネート化合物とを等モルで反応させることにより得られるイソシアネート基含有不飽和化合物等が挙げられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

また、本発明においては、ビニル系重合体 (b1) 中の親水性官能基を有するビニル系単量体の特に好ましい含有量は、該ビニル系単量体の種類によって変わる。即ち、[a] 不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物の合計含有量は、特に0.5~10重量%が好ましく、[b] 水酸基含有ビニル系単量体の含有量は、特に5~30重量%が好ましく、[c] アミノ基含有ビニル系単量体および/またはアミンイミド基含有ビニル系単量体の合計含有量は、特に0.05~3重量%が好ましい。

本発明において、親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量を上記範囲内とすることにより、得られる水系分散体の保存安定性が特に優れたものとなる。

また、本発明においては、上記 [a]、[b] および [c] に示したビニル系単量体のいずれか2種以上を併用することが好ましく、特に上記 [a]、[b] および [c] に示したビニル系単量体のそれぞれ1種以上を組み合わせ使用することが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

以上のようにして得られるビニル系重合体 (b1) のポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「 $M_n$ 」という) は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000である。

本発明において、ビニル系重合体 (b1) は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

本発明におけるビニル系重合体 (b1) の使用量は、ポリオルガノシロキサン (a) 100重量部に対して、通常、2~900重量部、好ましくは10~400重量部、さらに好ましくは20~200重量部である。この場合、ビニル系重合体 (b1) の使用量が2重量部未満では、水系分散体から形成される塗膜の耐アルカリ性が低下する傾向があり、一方900重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

特定重合体 (A) の合成

本発明に用いられる水系分散体は、ポリオルガノシロキサン (a) とビニル系重合体 (b) からなる特定重合体 (A) が水系媒体中に分散しているものである。この場合、特定重合体 (A) は、例えば、粒子状あるいは水性ゾル状に分散しており、粒子状の特定重合

体の平均粒子径は、通常、 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ である。水系分散体における水系媒体は、本質的に水からなるが、場合によりアルコール等の有機溶媒を数重量%程度まで含まれていてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

上記(ハ)の方法において、ビニル系重合体(b1)がカルボキシル基やカルボン酸無水物基等の酸性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に少なくとも1種の塩基性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、またビニル系重合体(b1)がアミノ基やアミンイミド基等の塩基性基を有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に少なくとも1種の酸性化合物を添加してpHを調節することが好ましく、さらにビニル系重合体(b1)が該酸性基と該塩基性基とを有する場合は、加水分解および/または部分縮合後に、これらの基の割合に応じて少なくとも1種の塩基性化合物あるいは酸性化合物を添加して、pHを調節することにより、得られた特定重合体の親水性を高めて、該特定重合体の乳化分散性を向上させることができる。

上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール等のアミン類；カセイカリ、カセイソーダ等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられ、また上記酸性化合物としては、例えば、塩酸、リン酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、シュウ酸、クエン酸、アジピン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類が挙げられる。上記pH調節時のpH値は、通常、6~10、好ましくは7~8である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

光触媒成分(B)を水系分散体中に分散させる方法としては、水系分散体の調製後に添加してもよく、あるいは該水系分散体の調製時に添加し、光触媒成分(B)の存在下でオルガノシラン(a1)、ビニル系重合体(b1)等を加水分解・部分縮合させることもできる。

光触媒成分(B)を水系分散体の調製時に添加すると、上記半導体化合物をオルガノシラン(a1)、ビニル系重合体(b1)等と共縮合させることができ、得られる水系分散体の保存安定性を向上させることができるとともに、塗膜の防汚染性の長期耐久性をより改善することができる。

本発明における光触媒成分(B)の使用量は、ポリオルガノシロキサン(a)100重量部に対して、固形分で、通常、1~500重量部、好ましくは10~400重量部である。さらに、本発明で用いられる水系分散体には、下記(C)~(G)の成分を配合することができる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

で表される化合物、あるいはこれらの化合物の部分加水分解物が挙げられる。有機金属化合物 (C) における  $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に炭素数 1~6 の 1 価の炭化水素基、具体的には、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等を示し、 $R^7$  は、 $R^5$  および  $R^6$  と同様の炭素数 1~6 の 1 価の炭化水素基のほか、炭素数 1~16 のアルコキシ基、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基等を示す。また、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  および  $s$  はそれぞれ独立に 0~4 の整数、 $t$  および  $u$  はそれぞれ独立に 0~3 の整数であり、 $(p+q)$ 、 $(r+s)$  および  $(t+u)$  は、それぞれジルコニウム、チタンおよびアルミニウムの原子価である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

$\beta$ -ケト化合物 (D)

本発明で用いられる水系分散体には、保存安定性をさらに向上させるために、例えば、一般式



(式中、 $R^6$  および  $R^7$  はそれぞれ、有機金属化合物 (C) を表す上記一般式における  $R^6$  および  $R^7$  と同義である。) で表される  $\beta$ -ジケトン類および/または  $\beta$ -ケトエステル類 (以下、これらの化合物をまとめて「 $\beta$ -ケト化合物 (D)」ともいう。) を少なくとも 1 種配合することができる。

水系分散体が、前記有機金属化合物 (C) を含有する場合は特に、 $\beta$ -ケト化合物 (D) をさらに配合することが好ましい。このような  $\beta$ -ケト化合物 (D) の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸 *n*-プロピル、アセト酢酸 *i*-プロピル、アセト酢酸 *n*-ブチル、アセト酢酸 *sec*-ブチル、アセト酢酸 *t*-ブチル、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタジオン、3, 5-ヘプタジオン、2, 4-オクタジオン、2, 4-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオンが挙げられる。これらのうち、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。

本発明における  $\beta$ -ケト化合物 (D) の使用量は、有機金属化合物 (C) 1 モルに対して、通常、2 モル以上、好ましくは 3~20 モルである。この場合、 $\beta$ -ケト化合物 (D) の使用量が 2 モル未満では、得られる水系分散体の保存安定性の向上効果が低下する傾向がある。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

充填材 (E1) を本発明に用いられる水系分散体中に配合する方法としては、水系分散体の調製後に添加してもよく、あるいは該水系分散体の調製時に添加し、(E1) 成分の存在下でオルガノシラン (a1)、ビニル系重合体 (b1) 等を加水分解・部分縮合させることもできる。

本発明における充填材 (E1) の使用量は、ポリオルガノシロキサン (a) 100 重量部に対して、固形分で、通常、0~500 重量部、好ましくは 0.1~400 重量部である。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

多官能性ヒドラジン誘導体 (G)

さらに、本発明で用いる水系分散体には、分子中に2個以上のヒドラジノ基を有する多官能性ヒドラジン誘導体（以下、「多官能性ヒドラジン誘導体 (G)」ともいう）が含有されていてもよい。該多官能性ヒドラジン誘導体 (G) は、特定重合体 (A) を構成するビニル系重合体 (b1) がカルボニル基を含有する場合に配合することが好ましい。該多官能性ヒドラジン誘導体は、水系分散体の施工後の乾燥過程で、そのヒドラジノ基が特定重合体 (A) 中に含有されるカルボニル基と反応して網目構造を生成し、塗膜を架橋させる作用を有するものである。

上記多官能性ヒドラジン誘導体 (G) としては、例えば、しゅう酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等の合計炭素数2～10、特に合計炭素数4～6のジカルボン酸ジヒドラジド類；クエン酸トリヒドラジド、ニトリロ酢酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド等の3官能以上のヒドラジド類；エチレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 2-ジヒドラジン、プロピレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 2-ジヒドラジン、ブチレン-1, 3-ジヒドラジン、ブチレン-1, 4-ジヒドラジン、ブチレン-2, 3-ジヒドラジン等の合計炭素数2～4の脂肪族ジヒドラジン類等の水溶性ジヒドラジンが好ましい。

さらに、これらの水溶性ジヒドラジンの少なくとも一部のヒドラジノ基を、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ジアセトンアルコール等のカルボニル化合物と反応させることにより**ブロック化**した化合物（以下、「**ブロック化多官能性ヒドラジン誘導体**」という。）、例えば、アジピン酸ジヒドラジドモノアセトンヒドラゾン、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンヒドラゾン等も使用することができる。このような**ブロック化多官能性ヒドラジン誘導体**を使用することにより、水系分散体の架橋反応の進行を適度に抑えることができるため、再分散性をさらに改良することができる。

これらの多官能性ヒドラジン誘導体のうち、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドジアセトンヒドラゾン等が好ましい。上記多官能性ヒドラジン誘導体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

上記建材用基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス等の金属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボンド、モルタル、スレント、石膏、セラミック、レンガ等の無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）等のプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエステル、ポリ塩化ビフェニル、アクリル、テトロン等のプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラス等を挙げることができる。また、上記水系分散体

からなるコーティング用組成物は、建材の劣化塗膜の再塗装にも有用である。また、本発明の建材は、上記基材の表面に塗膜を設けて建材となし、該建材を家屋等の建築構造物の建築に使用することができるが、基材に塗膜を設けずに建造物を構築し、その後基材表面に塗膜を設けてもよい。いずれの場合も、基材表面に上記水系分散体からなる塗膜が形成されているのであれば、本発明の建材に包含される。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付け等を目的として、予め表面処理を施すこともできる。例えば、金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理等を挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、プラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理等を挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付け等を挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理等を挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理等を挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレン等を挙げることができる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

上記水系分散体による塗布操作は、建材用基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。

例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性等）により塗膜の隠蔽性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラス等の場合は、基材の耐久性、水系分散体の塗膜の膜厚、上記光触媒成分（B）の含有量等に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。

基材に耐久性が乏しい場合、塗膜の膜厚が薄い場合、または光触媒成分（B）の含有量が多い場合には、基材と塗膜の界面で光活性を帯びたり、光が基材まで到達して基材の劣化が起こる場合があるので、プライマーを用いる方が好ましい。

プライマーを用いない場合、上記ビニル系重合体成分（b）がカルボキシル基、酸無水物基、水酸基、カルボニル基あるいはグリシジル基のいずれか1種以上を0.5重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは表面処理を行う。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0055】

プライマーの種類は特に限定されず、建材用基材とコーティング用組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ、また顔料等の着



色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まないクリアーでもよい。

プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン、フッ素エマルジョン、特定重合体(A)等を挙げることができる。

また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エニテル結合、エステル結合等を挙げることができる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

調製例1<水系分散体の調製>

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、光触媒成分(B)として、酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、硝酸80%)100部を入れ、オルガノシラン(a1)として、メチルトリメトキシシラン20部およびジメチルジメトキシシラン10部、ビニル系重合体(b)として、参考例1で得たビニル系重合体(b1-1)15部、並びにi-プロピルアルコール60部を滴下しながら攪拌させた後、有機金属化合物(C)としてジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム1部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、 $\beta$ -ケト化合物(D)としてアセチルアセトン1部を添加し、全固形分濃度が20%の酸化チタン分散特定重合体(以下、「重合体(1)」ともいう)の溶液を得た。この重合体(1)の溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調節した。次いで、i-プロピルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中に2時間かけて徐々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、多官能性ヒドラジン誘導体(G)としてアジピン酸ジヒドラジド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整して、水系分散体(以下、「水系分散体(1)」ともいう)を得た。得られた水系分散体(1)の、保存安定性の評価結果を表1に示す。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

調製例6<水系分散体の調製>

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器に、オルガノシラン(a1)として、メチルトリメトキシシラン70部およびジメチルジメトキシシラン30部、ビニル系重合体(b)として、参考例1で得たビニル系重合体(b1-1)50部、並びに、有機金属化合物(C)として、ジ-i-プロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム5部をi-プロピルアルコール溶液60部に溶解した溶液を混合した後、イオン交換水13部を加え、60℃で4時間反応させた。次いで、この反応生成物を室温まで冷却し、 $\beta$ -ケト化合物(D)としてアセチルアセトン5部およびi-プロピルアルコール130部を添加して、全固形分濃度が20%の特定重合体(以下、「重合体(6)」ともいう)の溶液を得た。この重合体(6)の溶液100部に、30℃以下の温度で、乳化剤であるアルキル硫酸エステル塩と10%アンモニア水を加え、よく混合してpH7.5に調節した。次いで、i-プロピ

ルアルコール50部で希釈し、得られた溶液をイオン交換水250部中に2時間かけて除々に加えてエマルジョンとした。このエマルジョンに、多官能性ヒドラジン誘導体(G)としてアジピン酸ジヒドラジド2部を加え、次いでこのエマルジョンから減圧下、50℃以下の温度でi-プロピルアルコールおよび水を除去し、全固形分濃度を20%に調整した。このエマルジョン100部に、光触媒成分(B)として、pHが7に調整された酸化チタンゾル(アナターゼ型酸化チタン20%(固形分)、水80%)100部を滴下し、良く攪拌して、全固形分濃度20%の水系分散体(以下、「水系分散体(6)」ともいう)を得た。得られた水系分散体6の保存安定性は、良好であった。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

実施例1~10

アルカリ脱脂した石英ガラス板に、参考例2で得られたプライマニ(1)を固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、120℃で10分間乾燥した。調製例1~10で得られた水系分散体(1)~(10)のそれぞれ100部に、ジブチルスズジマレエートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記石英ガラス板のプライマー塗布面に、固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、120℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐薬品性、親水性、透明性、抗菌性および抗かび性について評価した。評価結果を、表2に示す。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

【表 2】

	水系分散体	外 観	硬 度	密 着 性	耐 薬 品 性	親 水 性	透 明 性	抗 菌 性	抗 か び 性
実施例 1	水系分散体(1)	良	2H	100	○	8	○	0	③
実施例 2	水系分散体(2)	良	4H	100	○	10	○	0	③
実施例 3	水系分散体(3)	良	2H	100	○	8	○	0	③
実施例 4	水系分散体(4)	良	4H	100	○	10	○	0	③
実施例 5	水系分散体(5)	良	2H	100	○	8	○	0	③
実施例 6	水系分散体(6)	良	4H	100	○	10	○	0	③
実施例 7	水系分散体(7)	良	2H	100	○	8	○	0	③
実施例 8	水系分散体(8)	良	4H	100	○	10	○	0	③
実施例 9	水系分散体(9)	良	2H	100	○	8	○	0	③
実施例 10	水系分散体 (10)	良	4H	100	○	10	○	0	③
比較例 1	重合体(6)	良	2H	100	○	親水化せず	○	106	①

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

実施例 15

ABS樹脂板（テクノポリマー（株）製

テクノABS12）の表面に、調製例6で得られた重合体（6）の溶液100重量部にモノブチルスズトリスメルカプトの15%イソプロピルアルコール溶液を10部添加して得られたコーティング組成物を、固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、80℃で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体（1）100部に、ジブチルスズジマレエートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメル塗布面に、固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、100℃で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。



【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

実施例16

アクリル樹脂板（三菱レーヨン（株）製  
アクリライト）の表面に、調製例6で得られた重合体（6）の溶液100重量部にモノブチルスズトリスメルカプトの15%イソプロピルアルコール溶液を10部添加して得られたコーティング組成物を、固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、 $80^\circ\text{C}$ で10分間乾燥した。その後、調製例1で得られた水系分散体（1）100部に、ジブチルスズジマレエートの15%イソブチルアルコール溶液を5部添加して、特定コーティング組成物を調製し、上記エナメル塗布面に、固形分換算で $10\text{ g/m}^2$ 塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で10分間乾燥して塗膜を形成した。得られた塗膜について、塗膜外観、硬度、密着性、耐候性、耐温水性および耐汚染性について評価した。評価結果を、表3に示す。